Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 1.

Juli 1922.

Band 44.

Zur Kenntnis von Rinderknochenfett und Klauenöl.

Von
Dr. Hanns Eckart.

Mitteilung aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie
in München.

[Eingegangen am 1. April 1922.]

Der große Mangel an Fetten und Ölen während der Kriegszeit gab Veranlassung, die Gewinnung und Verwertung der Knochenfette und Klauenöle in völlig neue Bahnen zu lenken. Durch eine Bundesratsverordnung¹⁾ wurden die gesamten frischen Knochen zur Fettgewinnung, und zwar für Speisefette beschlagnahmt; ebenso wurde für Rinderfüße und Klauen von Reichs wegen Ablieferungszwang angeordnet, um in bestimmten Betrieben das für unsere Marine in größten Mengen benötigte Torpedoschmieröl zu gewinnen.

Vorliegende Arbeit macht es sich zur Aufgabe, das bislang verhältnismäßig wenig beschriebene Gebiet der Knochenfette und Klauenöle nach technischer und analytisch-chemischer Richtung hin zu behandeln.

Festlegung der Begriffe „Knochenfett“ und „Klauenöl“.

Knochen von Rindvieh, Pferden, Schafen und Schweinen sind von jeher entfettet worden, die systematische Knochenentfettung und Gewinnung des wertvollen Klauenöles in Deutschland ist aber neueren Datums, die industriemäßige Herstellung von Speiseknochenfett erst ein Kriegskind.

Je nach den angewandten Verfahren, der Art der verarbeiteten Knochen und deren Zustand erhält man verschiedene Erzeugnisse. Man hat grundsätzlich zu unterscheiden:

a) Sud- oder Naturknochenfette, gewonnen durch Behandlung von Knochen mit Wasserdampf, von gelbem bis gelbbraunem Aussehen, fast geruchlos und leicht zu bleichen;

b) Extraktionsknochenfette, durch Ausziehen meist älterer Knochen mit Lösungsmitteln gewonnen, von dunklerem, braunem bis schwarzem Aussehen und unangenehmem Geruch. Ihre Bleichung ist erst neuerdings gelungen.

Die qualitativ beste, quantitativ aber weniger günstige Ausbeute an Knochenfett erhält man nach der Dampfentfettungsmethode, während die Extraktionsmethode eine ergiebigere Entfettung erreicht, jedoch ein bedeutend weniger geschätztes

¹⁾ Vom 16. März 1916, erlassen auf Grund des § 3 des Gesetzes vom 4. August 1914, — Reichsgesetzblatt 1916, 327.

Material, sowohl Fett mit geringerem Handelswert als auch Rückstände, liefert. Ein Vorzug der Extraktionsmethode ist nun wieder darin zu erblicken, daß die Leims substanz der Knochen nicht zerstört wird.

Nicht lange, nachdem der Kriegsausschuß im Jahre 1916 mit dem Ausbau der Knochenbewirtschaftung begonnen hatte, entstand ein Streit über die Frage, ob die Entfettung der Knochen durch flüchtige Lösungsmittel (Benzin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tri, Tetra usw.) oder die Entfettung durch Dampf wirtschaftlicher sei.

Sprach in der fettknappen Zeit die Ausbeuteziffer ein gewichtiges Wort für die Extraktionsmethode, so stand dem die Tatsache gegenüber, daß sich bei dem Dampfentfettungsverfahren ein frisches, geruch- und geschmacklich tadelloses Produkt erzielen ließ, das ohne Raffination als Speisefett verwendbar war.

Es steht eine Gesamtausbeute im Mittel von 15—17% mit nur 0,5—1% Fettrückstand beim Extraktionsverfahren einer Gesamtdurchschnittsausbeute von 12—14% mit 1,5—3% Fett im Rückstand beim Dampfverfahren sich gegenüber.

Die Verfechter der Extraktionsindustrie wiesen natürlich darauf hin, daß die Gewinnung von Knochenfett durch Lösungsmittel eine Verwendung zu Speisefett keineswegs ausschließe, wenn auch ein unvermeidlicher Raffinationsverlust eintrete. Ein Fürsprecher der Dampfentfettungsmethode war wieder der Umstand, daß bei ihr stets fortlaufend gearbeitet werden konnte. Die beim Extraktionsverfahren bedingte Zentralisation machte zeitraubende Sammlungen mit mehr oder weniger langen Transporten nötig und bewirkte dadurch eine unnötige Belastung des Verkehrs und eine Verteuerung der Ware; schließlich war das Produkt erst nach Bleichung und Raffination genießbar, was einen neuen Aufwand an Personal und Material mit sich brachte.

An dieser Stelle seien kurz einige Zahlen¹⁾ angeführt, die den Erfolg der Knochenbewirtschaftung durch das Reich in bezug auf die Speisefettgewinnung beleuchten.

Zeitraum	Anfall frischer Knochen	Speiseknochenfett
1916	4 679 533 kg	292 108 kg
1917	19 219 901 "	1 075 966 "
1918	12 381 981 "	813 490 "
1919	4 101 244 "	380 485 "

Die Rinderklauenentölung vollzog sich zum Teil in den Knochenentfettungsbetrieben als Nebenzweig. Die Gewinnung des geschätzten Öles erfolgte durchwegs durch Behandlung der Rinderfüße²⁾ mit Wasser und Dampf.

Die behördliche Zwangsbewirtschaftung der Rinderfüße erfaßte nach amtlichen Meldungen³⁾ folgende Mengen:

Zeitraum	Rinderfüße	Klauenöl
1916	2 166 160 kg	176 334 kg
1917	8 627 182 "	643 602 "
1918	15 121 474 "	1 172 745 "
1919	7 941 955 "	571 694 "
1920	3 713 582 "	272 175 "

Es ist auch eine der Aufgaben dieser Abhandlung, die im eigenen Betrieb, Konservenfabrik Johs. Eckart, München, gesammelten Erfahrungen in technischer Hinsicht bekannt zu geben und auszuwerten.

Technische Erfahrungen des eigenen Betriebes auf dem Gebiete der Knochen fett- und Rinderfußöl-Gewinnung und -Verarbeitung.

a) Verfahren: Zur Verwertung gelangen sog. blutfrische Knochen von Großvieh.

Das einfachste und reinlichste Verfahren zur Trennung der drei Hauptbestandteile des Knochens ist die Behandlung mit Wasser bzw. Wasserdampf, die in zwei Phasen verläuft:

1. Das Vorkochen im offenen Kessel bezweckt die Gewinnung der den Knochen noch anhaftenden Fleischteile, durchschnittlich 6—8%, und der ersten Qualität Fett. Durch diese Behandlung wird das Fett in nur sehr unvollständigem Maße gewonnen; der Knochenknorpel bleibt fast vollkommen unverändert.

¹⁾ Aus dem Reichsausschuß für Fette und Öle in Berlin.

²⁾ Vergl. auch A. W. Knetsch, „Die Rohfettwirtschaft“ Berlin 1919; Nachtrag 1920; Chem. Umschau 1919, 26, 62.

³⁾ Von der Klauenverwertungs-Ges. m. b. H. in Berlin.

2. Die Weiterbehandlung im Druckgefäß, Digestor, Autoklav mit gespanntem Dampf. Sie bewirkt die möglichst quantitative Herausschaffung des Fettgehaltes und liefert als Nebenfall Knochenbrühextrakt mit etwa 21% Eiweißgehalt, welcher für die Speisewürzeindustrie ein wertvolles Ersatzmittel bot. Der verbleibende Knochenrückstand mit noch etwa 1,5–3% Fett und den anorganischen Salzen kam als gutes Viehbeimischfutter oder für Düngezwecke in Betracht. Der Knochenknorpel ist hier fast gänzlich in Lösung gebracht (Leimbrühe).

Zur möglichst restlosen Auslaugung der Knochen und Erzielung eines ansehnlichen Fettes sowie guter Nebenprodukte mußte die Praxis noch verschiedene, nicht unwichtige Handhabungen lehren.

Zum Vorkochen im offenen Kessel gelangen die Knochen als Ganzes. Die Knochenfleischteile werden hierbei weich und können nun leicht abgeschabt werden. Während der Kriegszeit wurden sie für die Volksernährung ausgenutzt. Gleichzeitig erfolgt die Auslese der Röhrenknochen (Arbeits-Industrieknochen), die in der Beinindustrie benötigt werden. Das übrige Material wird hierauf zerkleinert und gelangt alsdann in das Druckgefäß.

Die Zerkleinerungsfrage wurde in der Praxis Gegenstand vieler Versuche. Im Laboratorium erzielte man, wie dies auch natürlich erscheint, die besten Fettausbeuten bei Verwendung von möglichst fein zerkleinertem Knochenmaterial. Im praktischen Betrieb dagegen erwies sich die Verarbeitung von feinem Knochenschrot- oder Grieß als nicht vorteilhaft. Bei dem stets länger dauerndem Mazerationsprozeß im Druckgefäß trat eine Zusammenballung des derart zerkleinerten Extraktionsgutes ein, die dem durchdringenden Dampf schlechten Zutritt gewährte und so die Fettausbeute herabsetzte. Am vorteilhaftesten erwies sich die Verwendung von etwa eiergroßen Knochenstücken, wie sie durch Knochenbrecher erhalten werden können.

Die Behandlungsdauer im Druckgefäß beträgt durchschnittlich 4–6 Stunden. Das entstehende Endprodukt wird durch Dauer und Druck bzw. Temperatur wesentlich beeinflusst. Anfänglich pflegte man mit einem Mindestdampfdruck von vier Atmosphären zu arbeiten. Die praktische Erfahrung ließ es jedoch ratsam erscheinen, mit geringerem Druck zu mazerieren. Die Beeinflussung der Qualität des Fettes durch zu hohe Temperaturen und die leichte Zersetzlichkeit der organischen Substanz und damit die Einbuße an Viskosität der Leimschubstanz (schon bei über 100° C) waren die Hauptgründe dieser Maßnahme. Die hydrolytische Wirkung von gespanntem Wasserdampf¹⁾ bringt den Übergang von α - in β -Glucose mit sich; β -Glutin ist die nicht gelatinierende Modifikation.

Ein praktischer Kunstgriff war es ferner, nach Beendigung der Auslaugung zur letzten Durchspülung vollkommen reinen Dampf zu verwenden, der das an den porösen Knochengebeben in reichlicher Menge anhaftende Fett mitnahm.

Neuerdings ist man dazu übergegangen, ein kombiniertes Verfahren von Dampfdruckentfettung und Diffusion auszuarbeiten. Abwechselnd aufeinanderfolgende Einwirkung von Wasser und Dampf ergeben eine Erhöhung der Ausbeute. Der Dampfdruck beträgt hier $\frac{1}{2}$ Atmosphäre, die Behandlungsdauer 4–6 Stunden. Verschiedene praktische Handgriffe sind dabei zu beachten, insbesondere das Ablassen der Leimbrühe, an deren Oberfläche sich das Fett ansammelt.

Das nach diesem Verfahren aus blutfrischen Knochen gewonnene Fett²⁾ soll leicht gelbliches Aussehen haben, von schwach aromatischem Geruch und reinem Geschmack sein und ohne weitere Raffination für den menschlichen Genuß sich eignen. Der Säuregehalt darf 1,5%, auf Ölsäure berechnet, nicht übersteigen.

b) Ausbeute: Der große Rohstoffmangel, der sich kurz nach Ausbruch des Krieges in unserem Vaterlande so empfindlich fühlbar machte, war der Anlaß zum sparsamsten Ausbau unserer Wirtschaft und bildete auch die unmittelbare Veranlassung zur Schaffung einer Industrie, die sich mit der Gewinnung und Verwertung von Fett und Öl aus Knochen im Hauptbetrieb befafte. Da der Ausbau dieser Industriesparte durch Not hervorgerufen wurde, war es natürlich, daß das Hauptaugenmerk gleich von Anfang an auf die Ausbeute gelegt wurde.

Die unterschiedlichen Ausbeuteziffern der Dampfenfettung und Extraktion mit Lösungsmitteln sind an anderer Stelle bereits berührt worden. Im folgenden soll auf die letztere Methode nicht näher eingegangen werden.

Die Gesamtausbeute (der tatsächliche Fettgehalt der Knochen liegt zwischen 0,5 und 25%) ist in erster Linie abhängig von dem angewandten Arbeitsverfahren, dann aber auch von dem Alter und Ernährungszustand der verarbeiteten Tiere und dem Material selbst.

Zur Statistik folgen Angaben aus dem eigenen Betrieb:

¹⁾ Vergl. P. v. Schröder, Zeitschr. f. physik. Chemie 1903, 45, 75.

²⁾ Normen für die Beschaffenheit von Speiseknochenfette, aufgestellt vom Schutzverband deutscher Dampfenfettungsanlagen.

a) Gesamtanfall- und Ausbeuten.

Material	Gesamtanfall	Ausbeute			Ausbeute
		Speisefett	Techn. Fett	Klaueuöl	
	kg	kg	kg	kg	%
Blutfrische Knochen	1019550,5	122338,5	6476,5	—	12,6
Rinderfüße	2824497	—	—	262134,5	9,3

b) Knochenanfall.

Stückzahl	Lebendgewicht	Totgewicht	Verlust	Knochenanfall
Großvieh	kg	kg	%	vom Totgewicht
6705	2956993	1367016	53,8	20,7 %

c) Betriebsausbeuten an Knochenfett aus verschiedenen Knochen¹⁾.

Markknochen	Rippa	Kugelbeine	Rote Knochen	Vorgekochte Köpfe
15,5—17 %	5,3 %	8,3 %	3,8 %	2,0 %

Der Rückgang der Fett- und Ölausbeuten, der sich von 1914—1920 allgemein bemerkbar machte, läuft parallel einem bedeutenden Rückgang des Ernährungszustandes des Großviehes, wie er durch die Abnahme des durchschnittlichen Lebendgewichtes der Tiere in Kurve 1 veranschaulicht wird.

Kurve 1.
Rückgang der Schlachtgewichte.

Kurve 2.
Klaueuöl-Ausbeute.

In den Jahren 1914—1919 wurden im eigenen Betrieb insgesamt 30887 Stück Großvieh mit einem Gesamtlebendgewicht von 14581784 kg verarbeitet. Der Gesamtanfall an Rinderfüßen machte $\frac{1}{10}$ der überhaupt in Deutschland verarbeiteten Mengen aus. Es wird daher ein Vergleich der Rohölausbeuten mit den von der Klaueuverwertungs-G. m. b. H. gemeldeten von Interesse. Die Durchschnittsausbeuten der beiden Betriebe werden in Kurve 2 dargestellt.

Zum Vergleich der Rentabilität der größeren Verarbeitungsstätten in bezug auf die Knochenfett- und Rinderfußölgewinnung sei auf die Literatur²⁾ verwiesen.

Die Gegenüberstellung zeigt günstige Ausbeuteziffern des eigenen Betriebes und bestätigt dadurch die Brauchbarkeit des im vorherstehenden beschriebenen Verfahrens.

Aus den gegebenen Zahlen läßt sich unschwer ersehen, welche große Mengen Rohstoffe durch die Zwangsbewirtschaftung der Knochen und Rinderfüße für das deutsche Wirtschaftsleben nutzbar gemacht werden konnten.

I. Darstellung des Untersuchungsmaterials.

Zur Untersuchung gelangten selbst dargestelltes Material und technische Produkte aus verschiedenen Betrieben.

Das selbst gewonnene Knochen-, Mark-, Netz- und Nierenfett stammte von einem 3 $\frac{1}{2}$ jährigen Stier, der im besten Ernährungszustand geschlachtet

¹⁾ Vergl. auch König, Chemie d. menschl. Nahrungs- und Genußmittel 1904 2, 503; Muspratt, Enzyklopädie d. techn. Chemie IV. Auflage; 1889, 2, 998.

²⁾ Chem. Umschau 1918, 25, 101; 1919, 26, 105, 131, 143.

und aufbereitet worden war. Die Fette wurden frisch nach den folgenden Methoden gewonnen:

Markfett: Aus den abgesägten und äußerlich angewärmten Röhrenknochen wurde das Mark herausgeschlagen, auf dem Wasserbade geschmolzen, durch Stehen geläutert und hierauf bei etwa 50° im Luftthermostaten filtriert. Es wurden aus den gesamten Röhrenknochen (Ober- und Unterschenkel der Vorder- und Hinterhand) 615 g Markfett erzielt.

Knochenfette: Die gesamte Masse der frisch entbeinten 53 kg Knochen wurde zuerst 2 Stunden im offenen Kessel mit kochendem Wasser behandelt [Knochenfett I, Ausbeute 1290 g], dann der Einwirkung von gespanntem Wasserdampf überlassen. Der Mazerationsprozeß wurde bei 1—1,5 Atmosphären Druck (entsprechend einer Temperatur von 110—120°) vier Stunden lang in Gang gehalten.

Nach Entfernung des hierbei anfallenden Produktes [Knochenfettes II; Ausbeute 1350 g] wurde das Dämpfen im Druckgefäß weitere zwei Stunden unter gleichen Bedingungen fortgesetzt und hierbei wurden nochmals 550 g [Knochenfett III] erzielt.

Aus den Zahlen ergibt sich die wenig günstige Gesamtausbeute von 7% Knochenfett. Es sei bemerkt, daß in diesem Falle kein Wert auf restlose Ausnutzung des Materials gelegt wurde, vielmehr das Bestreben bestand, ein einheitliches und gutes Untersuchungsmaterial zu erhalten.

Klauendrüsennöl: Aus mehreren Gängen frischer Rinderfüße (insgesamt etwa 2,5 kg) wurden die Klauendrüsen gesammelt und in getrennten Partien frisch verarbeitet. Die weißen Drüsen wurden roh zerkleinert, fein geschnitten und hierauf mit Wasser im offenen Gefäß 3—6 Stunden gekocht. Vereinigt und filtriert ergaben sich 360 g reinstes Klauendrüsennöl, was einer Ausbeute von 14—15% entspricht.

Rindernetzfett: Das gesamte Netz des Stieres wurde im Fleischwolf zerkleinert und dann im offenen Kessel bei einer Temperatur von unter 100° ausgeschmolzen. Es ergaben sich nach der Filtration 1789 g Rindernetzfett.

Nierenfett: Der verarbeitete Nierenstock besaß ein Rohgewicht von 1,5 kg und ergab, unter gleichen Bedingungen wie das Netz ausgelassen, 940 g Nierenfett.

Was das von der Technik zur Verfügung gestellte Untersuchungsmaterial betrifft, so können über den Gewinnungsvorgang nur allgemeine Angaben gemacht werden.

Das technische Rinderfußöl, wie es die Firma Zitzelsberger in München und die Ölwerke Stern-Sonneborn in Hamburg zur Verfügung gestellt haben, ist durch Auskochen von Rinderfüßen gewonnen worden. Dieses Rohklauenöl ist nicht kältebeständig und trübt sich bereits oberhalb des Gefrierpunktes; manche Sorten werden sogar fest.

Wie L. K. Sonneborn¹⁾ ausführt, ist die Rinderklauenentölung getrennt zu halten von der Aufarbeitung und Veredelung des Rohklauenöls selbst. Bei der Aufbereitung werden verschiedene Produkte erzielt. Es schien interessant, dieselben in die Versuchsreihen einzubeziehen und sie chemisch zu definieren. Der Prozeß beginnt damit, daß das rohe Klauenöl unter Verwendung eines Hydrosilikates gebleicht wird. Gleichlaufend mit der Bleichung wird eine Entwässerung und nötigenfalls eine Entsäuerung vorgenommen. Das gebleichte und entwässerte Öl wird hierauf in einem

¹⁾ Ludwig Karl Sonneborn, Die deutsche Klauenölindustrie. — Inaug.-Dissertation, Würzburg 1921.

Kälteraum eingelagert, dessen Temperatur, je nach dem Endprodukt, das man erzielen will, auf -3° bis -15° gehalten wird. Je nach der Temperatur scheidet sich ein geringerer oder größerer Teil des Öles aus. Das teilweise erstarrte Öl wird sodann in Preßtücher eingeschlagen und zwischen Stahlplatten unter langsam steigendem Druck gepreßt. Es werden hierbei kältebeständige Öle erzielt und eine in den Preßtüchern bei der Auskühlung zurückbleibende, talgähnliche Masse, welche unter der Bezeichnung Preßlinge in den Handel kommt.

Von den Zwischenprodukten, die bei der Aufarbeitung des Rohklauenöls entstehen, wurden folgende Handelsprodukte der Ölwerke Stern-Sonneborn in Hamburg untersucht:

1. Klauenöle verschiedener Kältebeständigkeit (-5° und -10°).
2. Gebleichtes Klauenöl.
3. Klauenöl-Preßlinge.

II. Chemische und physikalische Untersuchung der einzelnen Fette und Öle.

Die selbst dargestellten Rinderfette und Klauendrüsensäure sowie Rinderklauenöle des Handels wurden einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die hauptsächlichsten Ergebnisse sind in der Übersichtstabelle (S. 8 und 9) niedergelegt.

Durch die ermittelten Zahlen werden einerseits die eingeführten Kennzahlen der Rinderknochenfette und Klauenöle kontrolliert bzw. neu erbracht, andererseits ein Vergleich dieses Materials mit anderen Körperfetten des Rindes ermöglicht, ferner eine Beurteilung frischer, selbst dargestellter Produkte mit solchen des Handels gegeben.

Was die Methodik der Ausführung betrifft, so wird auf die Dissertation des Verfassers¹⁾ verwiesen. Hier sollen nur die einerseits aus praktischem, dann aus theoretischem Interesse wichtigsten Ergebnisse ergänzt bzw. besprochen werden.

1. Säuregehalt: Der Gehalt an freien Fettsäuren bildet eines der wichtigsten Qualitätskriterien bei der Beurteilung der Handelsware. Im allgemeinen werden Klauenöle mit einem Durchschnittsäuregehalt von bis 3 % (auf Ölsäure berechnet) als einwandfrei angesehen. Ein Mehrfettsäuregehalt wirkt nach einem festgesetzten Satz reduzierend auf den Preis. Diese Bedeutung des Säuregehaltes gab Veranlassung, einige Versuche anzustellen, einerseits um durch eine Kontrolle der Zunahme des Säuregehaltes den Einfluß der Aufbewahrungsart zu studieren, andererseits um den Zeitfaktor der Ranziditätserscheinung näher kennen zu lernen.

Zu diesem Zwecke wurden Proben von Knochenfett II, Klauendrüsensäure und technischem Rinderfußöl der Firma Zitzelsberger einmal dem Licht- und Lufteinfluß möglichst ausgesetzt, also offen aufgestellt, die Vergleichsproben dagegen lichtgeschützt und verschlossen aufbewahrt. Nach der Literatur war eine gesteigerte Zunahme des Säuregehaltes durch den Einfluß der Atmosphäre und des Lichtes zu erwarten. Die Zahlenwerte der nachstehenden Tabellen bestätigen das Zutreffen dieser Annahme.

¹⁾ Hanns Eckart, Studien über das Fett von Rindern, insbesondere Knochenfett und Klauenöl. — Inaug. Dissertation München 1922.

Zunahme der Säurezahl mit der Zeit unter dem Einfluß von Licht und Atmosphäre:

Material	Art der Aufbewahrung	Säurezahlzunahme nach Tagen:						
		11	102	140	199	245	302	365
Knochenfett II	belichtet und offen (I)	0,46	1,06	2,56	—	6,50	7,60	8,05
	dunkel und geschlossen II	0,46	0,46	0,47	0,80	1,10	1,50	1,67
Klauenöl Zi.	belichtet und offen (III)	0,10	1,62	2,15	3,40	4,30	5,20	5,59
	dunkel und geschlossen (IV)	0,10	0,92	1,03	1,54	1,60	1,69	2,57
		Säurezunahme nach Tagen:						
		11	76	135	181	238	273	300
Klauendrüsensöl	desgl. (V)	0,51	1,63	1,72	2,10	2,10	2,30	2,60

Es wird ersichtlich, daß die Zunahme der Säurezahl nicht regelmäßig erfolgt, daß also noch andere Faktoren außer Zeit und Aufbewahrung (Temperatur, Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre, Lichtintensität) mit hereinspielen. Die bedeutendste Zunahme der Säurezahl fällt in die Zeit der heißen Sommermonate. Der beschleunigende Einfluß des Lichtes kommt ausgeprägt zum Ausdruck. Ferner zeigt sich als gemeinsames Merkmal zuerst ein allmähliches Ansteigen, das dann in ein mehr oder minder beschleunigtes übergeht. Diese Tatsache spricht für einen autokatalytischen Verlauf der Esterspaltung.

Nach den durchgeführten Versuchen zeigt sich das flüssige Material (III, IV, V) widerstandsfähiger gegen Spaltung wie das Fett.

Es mag hier noch erwähnt sein, daß die Säurezunahme allein nach neueren Befunden nicht das einzige Kennzeichen für das Ranzigwerden der Fette und Öle darstellt, sondern daß vielmehr auch an Sauerstoffaufnahme, also Oxydation zu denken ist. Die Theorien über den Chemismus des Ranziditätsvorganges sind außerordentlich zahlreich. Soweit sie von Bedeutung sind, finden sie sich gesammelt in den bekannten Fettspezialwerken.

Beim Studium der chemischen Kinetik des Ranzigwerdens der Fette hat H. Scheidemandel¹⁾ festgestellt, daß die Spaltung der Glyceride eine monomolekulare Reaktion ist, die besonders stetig am Tageslichte unter Einwirkung der Atmosphäre vor sich geht.

Die Berechnung der Konstanten für einen Reaktionsverlauf I. Ordnung in den vorliegenden Fall ergaben für das flüssige Material annähernd übereinstimmende Werte, sodaß hier ebenfalls die Säurezunahme als der Typ einer monomolekularen Reaktion charakterisiert werden konnte.

$$\text{Die Auswertung erfolgte nach der Formel: } K = \frac{\log C_0 - \log C_t}{t \cdot 0,4343};$$

wobei C_0 = Neutralisationszahl der Fettsäuren abzüglich Anfangssäurezahl des Fettes.

$C_t = C_0$ — Differenz aus der zeitweise festgestellten Säurezahl und dem Anfangswert der Säuren.

t = Zeit, in Tagen ausgedrückt.

¹⁾ H. Scheidemandel, „Beiträge zur Kenntnis von fettsauren Äthyl- und Glykolestern“ — Inaug.-Dissertation München 1920.

Zusammenstellung der hauptsächlichen

Nr.	Art des Materials	Gewinnung	Konsistenz bei Zimmerwärme	Farbe	Trockenverlust bei 100°	Asche	Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt		Trübungspunkt nach Polenske ¹⁾
					o/o	o/o			nach Finken	im Reagenzglas	
1	Knochenfett I	Durch 2h Auskochen frischer Stierknochen im offenen Kessel mit Wasser	butter-ähnlich schmal- artig	weiß, geschmolzen: hellgelb	0,21	0,004	0,9034	44-45	33,2 bis 33,4	28,7	35-36
2	Knochenfett II	4h Nachbehandlung obiger Knochen im Druckgefäß mit etwa 1 bis 1½ Atm.		gelblich weiß	0,06	0,004	0,9009		33,7 bis 33,8	31,7	
3	Knochenfett III	2h weitere Behandlung obiger Knochen bei 1 bis 1½ Atm im Autoklaven		geschmolzen: schön gelb	0,06	0,003	0,9015		32,6 bis 32,7	31,6	31-35
4	Rindermarkfett	durch Ausschmelzen d. aus d. Röhrenknochen herausgeschl. Markes auf dem Wasserbad		weiß, geschmolzen: hellgelb	0,02	0,006	0,9050	42,5-43,5	34,2 bis 34,3	31,4	geren 35
5	Rindernetzfett	Ausschmelzen des Gesamt- netzes Nieren- stockes im offenen Kessel nach Zerkleinerung im Wolf	fest	weiß, geschmolzen: hell	0,05	0,003	0,8997	51-52	45,1 bis 45,5	40,5	40,5
6	Rindernierenfett		desgl.	weiß (kurz nach Gerinnung Stich ins Gelbe.)	0,04	0,004	0,9009	51-52	45,1 bis 45,4	40,9	41,5 bis 42,0
7	Klauendrüsensöl	Auskochen frischer Drüsen v. Rinderklauen mit Wasser. (Kochdauer 3-6 h)	flüssig mit weißen Ausscheidungen	tief, rein goldgelb	—	0,007	0,9026	flüssig	—	2,0-4,3	16,0
8	Techn. Rinderfußöl (Zi.)	Muster: Rohöl d. Margarinefabrik Zitzelsberger, München	noch flüssig, trüb	gelbgrau	0	0,005	0,9038	„	—	- 2,0 bis - 3,0	17,5
9	Techn. Rinderfußöl (So.)	Probemuster von den Öwerken Stern-Sonneborn, Hamburg	noch flüssig, trüb	braungelb	—	0,032	0,9044	„	—	—	30,5 bis 31,0
10	Gebleichtes Rinderfußöl		noch flüssig, getrübt d. Ausscheidungen	weißlich, geschmolzen: hellgelb	—	0,005	0,9049	„	—	1,0-2,0	23,0 bis 24,0
11	Rinderfußöl-Preßlinge		schmierig, körnig	weißlich	0,04	0,011	0,9032	32-33	—	2,0-4,0	22,5 bis 23,5
12	Kältebeständiges Knochenöl - 5° C		flüssig, klar	Stich ins Orange	—	0	0,9050	flüssig	—	Kältepunkt - 6,0 bis - 8,5°	flüssig
13	Kältebeständiges Knochenöl - 10° C		desgl.	hellweingelb	—	0,005	0,9066	„	—	- 11,0 bis - 12,0°	flüssig

¹⁾ Arb. Kaiserl. Gesundh.-Amt 1907, 26, 444; siehe auch Diese Zeitschrift 1907, 14, 758.

Ergebnisse der analytischen Untersuchungen.

[a] _D ²⁰	Optisches Drehungsvermögen		Viskosität bei 50°	Oberflächen- spannung dyn/cm bei 50° C	Lichtbrechung bei 50° (Refraktometergrade)	Säurezahl	Verseifungszahl	Esterzahl	Hehner'sche Zahl	Reichert-Meißel'sche Zahl	Polenske'sche Zahl	Jodzahl (nach Hanus)	Acetylzahl	Eigenschaften der Fettsäuren					
	nach Engler	nach Ostwald												Aussehen, Farbe, Konsistenz	Schmelzpunkt °C	Erstarrungs- punkt °C	Trübungspunkt n. Polenske °C	Neutralisations- zahl	Mittleres Mole- kular-Gewicht
+ 0,03	4,33	44,5	28,28	44,6	0,6	195,6	195,0	94,1	1,7	0,5	49,1	12,0	Farbe: weißlich- gelb, teilweise krystall. Struktur erkenn- bar		43,0—44,0	38,5	41,2	197,0	284,8
± 0	4,29	39,0	—	44,7	0,5	190,1	189,6	95,6	0,3	0,3	50,6	14,8			42,5—43,5	38,2—38,4	41,5	200,6	279,7
— 0,03	4,31	39,9	—	44,2	0,3	195,5	195,2	95,3	0,2	0,4	51,6	14,3			42,5—43,5	38,0—38,5	41,9	201,3	278,8
+ 0,03	4,39	38,1	—	44,0	0,5	198,0	197,5	96,8	0,4	0,4	49,2	13,5	ähnlich den obigen		43,0—44,0	40,5—41,5	40,1	201,0	279,1
— 0,06	4,99	41,0	—	41,3	0,8	196,2	195,4	96,1	0,6	0,4	31,1	7,2	gelblich fest		46,0—47,0	45,0—47,0	42,9	198,1	283,2
+ 0,10	4,89	43,9	—	41,1	0,6	196,8	196,3	95,4	0,8	0,5	29,5	7,3	Stich ins Gelbe, ver- tiefte wie bei Netzfett		45,0—46,0	44,5—45,5	40,7	202,9	276,5
— 0,20	4,07	32,8	28,66	46,0	0,5	194,8	194,3	95,7	0,1	0,2	68,9	13,3	weiß-gelb- lich fest, schmalz- artig		35,5—36,5	16,5—17,5	24,9	198,4	282,8
+ 0,02	4,13	33,8	28,73	46,6	0,1	193,3	193,2	96,6	0,3	0,4	72,3	10,9	gelblich- weiß halbfest		29,5—30,5	24,0—25,0	26,3	195,0	287,8
— 0,40	—	39,8	28,61		3,5	196,2	192,7	96,3	0,1	0,4	71,2	8,2	gelblich- weiß schmalz- artig		30,0—31,0	—	22,0—22,5	199,3	281,5
+ 0,30	—	36,4	26,74	46,1	6,3	191,8	185,5	94,4	0,2	0,4	66,6	8,0	hellgelb schmalz- artig		35,0—36,0	26,0—27,0	25,5—26,0	200,5	279,9
± 0	—	36,6	—	44,6	1,7	196,1	194,4	93,9	0,1	0,4	57,4	7,7	gelbweiß schmalz- artig		40,5—41,2	31,5—32,0	30,0—30,5	201,8	278,1
— 1,60	—	36,22	29,68	47,2	2,2	195,3	193,1	93,3	0,2	0,4	68,3	9,8	gelbl., halb- flüssig, ge- schmolzen: grünl.-gelb		33,0—34,0	—	23,5—24,0	202,0	277,8
— 0,10	—	36,24	27,96	48,8	1,0	191,9	190,9	95,5	0,5	0,4	78,6	9,7	honiggelb flüssig		27,5—28,5	6,5—8,5	18,6—19,1	199,4	281,4

[Fortsetzung von S. 7.]

Die Zahlen für Klauenöl Zi. (Säurezahl 195,0; $C_o = 194,9$) folgen nachstehend:

t	Belichtet und offen aufbewahrt		Dunkel und geschlossen aufbewahrt	
	C_t	$K \cdot 10^5$	C_t	$K \cdot 10^5$
102	193,38	6,007	194,08	4,018
140	192,76	7,730	193,97	3,306
199	191,60	8,574	193,46	3,621
245	190,70	8,891	193,40	3,148
302	189,80	8,776	193,31	2,730
365	189,41	7,841	192,43	3,533

2. Lichtbrechung: Die refraktometrische Methode zur Bestimmung der Lichtbrechung ist infolge der Verbesserungen der optischen Apparatur zu einer viel angewandten und bequemen geworden. Zur raschen Orientierung, vor allem bei der Voruntersuchung ist sie mit Recht allgemein eingeführt. Die Versuchswerte zeigen durch die große Übereinstimmung die Brauchbarkeit im angedeuteten Sinne.

Aus der folgenden Tabelle wird der Einfluß der Temperatur auf den Brechungs-exponenten ersichtlich. Es ändert sich die Refraktionskonstante im umgekehrten Verhältnis zur Temperatur, die Refraktionslinien fallen also geradlinig ab.

Ergebnisse:

Material	25°		40°		45°		50°	
	Refr.-Skala	n_D	Refr.-Skala	n_D	Refr.-Skala	n_D	Refr.-Skala	n_D
Knochenfett I	60,1	1,4660	50,0	1,4593	47,8	1,4579	44,6	1,4556
" II	59,6	1,4657	50,3	1,4595	47,2	1,4574	44,7	1,4557
" III	60,7	1,4664	50,5	1,4597	47,8	1,4579	44,2	1,4553
Rindermarkfett	60,0	1,4659	48,5	1,4584	46,4	1,4569	44,0	1,4552
Rinderneitzfett	—	—	—	—	43,2	1,4547	41,3	1,4533
Rindernierenfett	—	—	45,4	1,4562	43,6	1,4549	41,1	1,4532
Klauendrüsöl	59,6	1,4657	52,0	1,4607	49,2	1,4588	46,0	1,4566
Techn.Klauenöl Zi	60,4	1,4662	52,8	1,4612	50,2	1,4594	46,6	1,4570
" " So	60,4	1,4662	52,8	1,4612	50,2	1,4594	46,6	1,4570
Gehl. " So.	60,2	1,4660	51,95	1,4607	49,95	1,4593	46,1	1,4567
Klauenölpreßlinge	58,4	1,4649	50,8	1,4599	48,1	1,4581	44,55	1,4556
Kältebest. } —5°	61,2	1,4667	53,2	1,4614	50,4	1,4596	47,2	1,4574
Knochenöl } —10°	62,6	1,4676	54,95	1,4626	52,15	1,4608	48,8	1,4586

3. Viskosität: Die Ermittlung der Viskosität erfolgte einmal nach der in der Technik gebräuchlichen Methode mit dem Zähigkeitsmesser nach C. Engler, dann nach der wissenschaftlich vielfach angewandten Methode mit dem Standardapparat zur Bestimmung der relativen, inneren Reibung von Wi. Ostwald.

Die ersten 8 untersuchten Fette und Öle zeigen sämtliche nahe beieinanderliegende Zähigkeitswerte nach Engler-Graden. Vergleicht man damit die relativen

Viskositätswerte, nach Wi. Ostwald ermittelt, so fallen die wesentlich höheren Differenzen, die von 32,8 bis 44,5 schwanken, auf. Es kann fernerhin zwischen den Engler-Graden und den relativen Viskositätswerten keinerlei Gleichsinnigkeit festgestellt werden. Ein hoher Engler-Grad z. B. beim Rindernetzfett entspricht keineswegs auch einem hohen relativen Viskositätswert. Die Ursache liegt in den verschiedenen Grundlagen beider Methoden. Beim Engler'schen Zähigkeitsmesser strömt das Öl aus einer sehr kurzen, verhältnismäßig sehr weiten Röhre aus, beim Ostwald'schen Viskosimeter aber aus einer sehr langen, engen Kapillare. In diesem Falle gilt das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz, das für das Engler'sche Viskosimeter nicht zutrifft.

Für das Ostwald'sche Viskosimeter können in unserem Falle die von E. Rothlin¹⁾ geltend gemachten Einwände herangezogen werden, wonach wir neben der inneren Reibung auch noch den Strömungswiderstand messen, sofern wir uns nicht in einen oberen günstigen Druckgebiet befinden. Wir werden also niemals verlangen können, daß die beiden Methoden der Viskositätsbestimmung zu identischen Resultaten führen.

Von Interesse ist ferner die Unveränderlichkeit der Viskosität mit der Temperatur. Sie wurde für das kältebeständige Knochenöl (-10°) studiert. Es wurde ein rapides Ansteigen der Viskosität des Knochenöls mit sinkender Temperatur festgestellt, das auf Änderungen des molekularen Zustandes hinzudeuten scheint. Entweder gehen Polymerisationen vor sich, oder wir können annehmen, daß ein Bestandteil zur Krystallisation neigt, aber von den flüssigen Anteilen daran gehindert wird. Die Zunahme der Viskosität von 50° — 15° C beträgt rund 300 %.

4. Oberflächenspannung: Die Messung der Oberflächenspannung erfolgte nach der stalagmometrischen oder Tropfenmethode. Es wurde ein Stalagmometer nach J. Traube benutzt, das einen Wasserwert von 35,8 Tropfen bei 20° besaß. Die Oberflächenspannung der Öle wurde durch Messung der Tropfenzahl ermittelt, welche beim Ausfließen aus einem gegebenen Kugelvolumen der geraden Tropfröhre sich ergab. Um ein Konstanthalten der Temperatur zu ermöglichen, mußte der ganze Tropfenzähler in ein Gefäß eingebaut werden, das mit temperiertem Wasser gespeist werden konnte.

Die Berechnung der Oberflächenspannung erfolgte nach der Formel:

$$\sigma = 72,6 \cdot \frac{\text{Tropfenzahl Wasser} \times \text{Spez. Gew. Öl}}{\text{Tropfenzahl Öl}} \text{ dyn. cm}^{-1} [\text{bei } 20^{\circ}].$$

Die Zahl 72,6 ist der von Richards und Coombs²⁾ ermittelte Wert für die Oberflächenspannung von reinem Wasser im absoluten Maßsystem.

Der Einfluß der Temperatur auf die Oberflächenspannung ist aus der Gleichung $\sigma_t = \sigma_0 (1 - \gamma t)$ ersichtlich³⁾. Der Wert γ für Wasser ist nach Volkmann⁴⁾ 0,0020; es wurde demnach für Wasser zugrunde gelegt:

Oberflächenspannung bei 20° C = 72,6, entsprechend 35,8 Tropfen
„ „ 50° C = 70,29 „ 34,65 „

Die Ergebnisse waren folgende:

¹⁾ Biochem. Zeitschr. 1919, 98, 34.

²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 1915, 37, 1674.

³⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie. Leipzig 1909.

⁴⁾ P. Volkmann, Wiedemann's Annalen d. Phys. u. Chem. 1895, 56, 483.

Material	Temp. ° C	Tropfenzahl				Berechnete Ober- flächenspannung
		1	2	3	Mittel	
Knochenfett I	50	78,4	77,0	77,2	77,8	28,28 dyn./cm
Klauendrüsöl	50	78,5	74,8	76,8	76,7	28,66 „
Techn. Klauenöl Zi. . .	50	75,3	78,0	76,6	76,6	28,73 „
„ „ So. . . .	50	77,0	77,0	—	77,0	28,61 „
Gebleichtes „ So. . .	50	82,3	82,5	—	82,4	26,74 „
Kältebeständiges {	20	79,8	78,1	—	78,95	30,18 „
Knochenöl —5° {	50	74,2	74,4	—	74,3	29,68 „
desgl. —10° {	20	79,8	81,0	—	80,4	29,72 „
	50	79,0	79,1	—	79,05	27,96 „

Die erhaltenen Werte zeigen, daß sämtliche untersuchten Fette und Öle die Oberflächenspannung gegen Luft in zum Teil außerordentlich starkem Maße erniedrigen.

Für die Klauenöle ist diese niedrige Oberflächenspannung insofern von Bedeutung, als sie zur Benetzung des mit dem Öl in Berührung kommenden Metalls wesentlich beiträgt, was für die Eignung eines Öles als Schmiermittel bekanntlich von besonderem Wert ist.

Die Klauen- und Knochenöle stellen für sich und mit Mineralölen verschnitten ein wertvolles Schmiermaterial dar. Bei der Bewertung eines Schmiermittels in bezug auf seine Schmierergiebigkeit spielt, wie R. von Dallwitz-Wegener¹⁾ bereits erkannt hat, die Oberflächenspannung mit einer wesentlichen Rolle.

Nach der jetzt allgemein als richtig erkannten Auffassung, wie sie auch P. Cuypers²⁾ in seiner Abhandlung betont, bringt man den Vorgang der Reibungsverminderung durch das Schmiermittel in engste Berührung mit der Benetzungsfähigkeit des Materials.

Die Benetzung kommt an der Grenzfläche fest/flüssig zur Entfaltung und besteht darin, daß eine Flüssigkeit (in diesem Falle das Öl) auf eine feste Oberfläche (Metall) gebracht, sich freiwillig über diese ausbreitet. Je niedriger nun die Oberflächenspannung, um so besser kann die Benetzung erfolgen, um so günstiger gestaltet sich auch der Schmiervorgang.

Holde³⁾ und Singalowsky⁴⁾ haben über Oberflächenspannung auf dem Ölgebiet gearbeitet und auch Werte von Knochenölen angegeben. Die Ermittlung der Oberflächenspannung erfolgte hier nach der Tropfengewichtsmethode.

Auch von Dallwitz-Wegener⁵⁾ hat das Knochenöl in seine Kapillaritätsprüfungen an Schmierölen einbezogen. Er arbeitet nach der Bügelmethode mit einer Torsionsmikrowage. Er führt für Knochenöl Oberflächenspannungswerte von 4,11 bis 4,15 mg/mm an. Auf Grund dieser ermittelten verhältnismäßig hohen Oberflächen- spannung besurteilt der Verfasser Knochenöl als schlechtes Schmieröl. Dieser Auffassung treten die oben erwähnten Forscher entgegen. Auf Grund von uns gefundener

¹⁾ R. v. Dallwitz-Wegener, „Über neue Wege zur Untersuchung von Schmiermitteln“. München und Berlin 1919. Petroleum 1920, 16, 259 u. 285.

²⁾ Deutsche Uhrmacherztg. 1919, 368.

³⁾ Chem.-Ztg. 1922, 46, 3.

⁴⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1920, 33, 267, 290.

⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1921, IV, 917; Zeitschr. angew. Chemie 1921, 34, 433.

niederer Oberflächenspannung schließen wir uns der in den diesbezüglichen Kontroversen von Holde und Singalowsky vertretenen Ansicht an.

5. Sauerstoffabsorption nach der Glasplattenmethode von Weger¹⁾ und Lippert²⁾. Das Öl wurde in äußerst dünner Schicht (0,0006—0,0017 g pro 1 qcm) und möglichst gleichmäßig auf eine Glasplatte von Format 6.12 cm aufgetragen, die vollkommen rein und staubfrei war. Die Gewichtszunahme wurde von Zeit zu Zeit festgestellt. Nach einem gewissen Maximum der Zunahme trat in allen Fällen wieder Gewichtsabnahme ein. — Die Ergebnisse waren folgende:

Material	Angew. Menge g	Verteilung g pro qcm	Gewichtszunahme %	Maximum der Zunahme nach
Klauendrüsöl	0,1180	0,0017	0,5	11 Tagen
Klauenöl Zitzelsberger .	0,0592	0,0008	2,5	18 „
„ „	0,0444	0,0006	2,2	9 „
„ Sonnenborn	0,0506	0,0007	1,8	9 „
„ „	0,0506	0,0007	2,8	9 „
Kältebest. Knochenöl —5°	0,0672	0,0009	1,5	12 „
„ „ —10°	0,0699	0,0009	2,0	18 „

6. Äthylester von Knochenfett I. Zur Darstellung der fettsauren Äthylester wurde das Verfahren von A. Haller³⁾ gewählt, welches einen Ersatz des Glycerins durch Äthylalkohol in Gegenwart eines sauren Katalysators herbeiführt.

50 g Fett wurden mit der doppelten Menge 96 %-igem Alkohol mit 1—3 % Salzsäuregehalt im Rundkolben am Rückflußkühler bis zur eintretenden Homogenität auf dem Wasserbade gekocht. Unter häufigem Umschütteln konnte dies in dem vorliegenden Fall nach etwa 5 Stunden erreicht werden. Die braune Flüssigkeit wurde alsdann in Wasser von 50° gegossen und des öfteren durchgewaschen. Nach dem Absaugen der wässerigen Schicht wurde die Lösung in einen 1/2 l fassenden Scheidetrichter gegossen, mit 50 ccm Äther versetzt und wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen, bis keine Säure (Lackmus) und kein Chlorwasserstoff (Silbernitrat) mehr nachweisbar war. Die ätherische Lösung wurde mit geschmolzenem Natriumsulfat einige Stunden getrocknet, dann vom Sulfat abfiltriert, dieses mit Äther nachgewaschen und der Äther im Kohlensäure-Strom abdestilliert. Die Ester wurden alsdann noch heiß in einem Exsiccator gebracht, der sofort evakuiert wurde, und verblieben dort zur vollkommenen Trocknung längere Zeit.

In der folgenden Tabelle sind zum Vergleich die Eigenschaften und Untersuchungsergebnisse des Äthylesters denen des Glycerinesters gegenübergestellt.

	Äthylester	Glycerinester
Konsistenz	{ dünnflüssig bei 15° ölig	butterähnlich schmalzartig
Farbe	hellbraun	weiß
Geruch	esterartig	schwach ranzig
Schmelzpunkt	—	44—45°
Säurezahl	7,4	4,0
Verseifungszahl	190,1	195,6
Reichert-Meißl'sche Zahl	2,9	2,2
Polenske'sche Zahl	0,35	0,44
Jodzahl (nach Hanus) . . .	42,2	48,2

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1921, IV, 917; Zeitschr. angew. Chemie 1921, 34, 433.

²⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1898, 11, 412; 1899, 12, 54; 1900, 13, 133.

³⁾ Compt. rend. 1906, 143, II, 657 803; vergl. ferner Annal. Chim. Phys. 1854, [3] 6, 311.

7. Lichtbrechung:

	Äthylester		Glycerinester	
	Refr.-Skala	n_D	Refr.-Skala	n_D
Lichtbrechung bei 25° . . .	31,2	1,4461	60,1	1,4660
" " 30° . . .	28,6	1,4442	—	—
" " 40° . . .	22,9	1,4398	50,0	1,4593
" " 45° . . .	19,8	1,4376	47,8	1,4579
" " 50° . . .	17,2	1,4355	44,6	1,4556

Das Darstellungsverfahren wird naturgemäß die Eigenschaften der Äthylester stark beeinflussen. Rein äußerlich zeigen sie sich dunkler und dünnflüssiger als die Glycerinester. Die ermittelten Kennzahlen bieten nichts Auffälliges.

III. Fettsäuren der Fette und Öle.

Zur Untersuchung der Fettsäuren wurde zunächst eine größere Menge Gesamt-Fettsäuren dargestellt. Zunächst wurde eine Trennung der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren vorgenommen, einmal um die quantitativen Verhältnisse zu ermitteln und dann um die resultierenden beiden Anteile für sich weiter zu erforschen. Die Identifizierung der gesättigten Fettsäuren erfolgte durch fraktionierte Krystallisation bzw. Fällung aus geeigneten Lösungsmitteln. Zur Feststellung der ungesättigten Fettsäuren wurde ihr Additionsvermögen und ihre Oxydationsprodukte herangezogen.

Einer diesbezüglichen, eingehenden Untersuchung wurden das selbstgewonnene Rinderklauendrüsöl und das Rinderknochenfett I unterzogen. Der eingeschlagene Untersuchungsgang wird nachstehend näher geschildert.

A. Rinderklauendrüsöl.

a) Gewinnung einer größeren Menge Gesamt-Fettsäuren, gleichzeitig Abscheidung des Rohunverseifbaren.

Die auf übliche Weise dargestellten Gesamt-Fettsäuren des Klauendrüsöls waren von weißlichgelbem Aussehen und schmalzartiger Konsistenz. Sie wiesen nachstehende Kennzahlen auf:

Schmelzpunkt	35,5—36,5°
Erstarrungspunkt	16,5—17,5°
Trübungspunkt nach Polenske . .	24,9
Neutralisationszahl	197,0—199,0
Mittleres Molekulargewicht	etwa 280
Jodzahl nach Hanuš	69,4

Berechnet man die Jodzahl der Gesamtfettsäuren aus der Jodzahl des Klauendrüsöls (68,9) und dem Prozentgehalt an Fettsäuren (95,74), so findet man: $\frac{68,9 \cdot 100}{95,74} = 69,9$. Dieser Wert stimmt mit dem gefundenen gut überein.

b) Quantitative Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren.

In Anlehnung an die Arbeitsweise von H. Kreis¹⁾ wurde nach einem modifizierten Varrentrapp-Verfahren, wie es ähnlich auch A. Heiduschka und S. Felser²⁾ und P. Roser³⁾ vorgeschlagen haben, gearbeitet.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1895, 19, 451.

²⁾ Diese Zeitschrift 1919, 38, 243.

³⁾ P. Roser, Über die Zusammensetzung des Buchenkernöls. — Inaug.-Dissert. Würzburg 1920.

In nachstehender Übersicht folgen die Versuchsergebnisse:

Nr.	Einwage an Gesamt-Fettsäuren	Gefunden		Verlust
		Flüssige Säuren	Feste Fettsäuren	
1	1,2085 g	0,9130 g = 75,5 ‰	0,2945 g = 24,4 ‰	0,1 ‰
2	1,3392 „	0,9885 „ = 73,8 „	0,3287 „ = 24,6 „	1,6 „
3	1,4201 „	1,1060 „ = 78,0 „	0,3106 „ = 21,9 „	0,1 „
4	1,7660 „	1,3803 „ = 78,1 „	0,3845 „ = 21,8 „	0,1 „

Diese Trennungsergebnisse wurden bei einmaliger Fällung erzielt. Die ungesättigten Fettsäuren waren klarflüssig und gelb bis goldgelb, während die gesättigten fest, d. h. schmalzartig (festflüssig) und von weißlichgelbem Aussehen waren. Die Schmelzpunkte der letzteren bewegten sich zwischen 51,3° und 56,8° (korr.). Die ermittelten Jodzahlen wurden mit 17,6, 25,5 und 22,6 gefunden.

Bei einer zweimaligen Ausfällung stieg der Schmelzpunkt auf 56,7° (korr.) und als Jodzahl wurde 7,9 erhalten. Die ermittelten Jodzahlen der ungesättigten Fettsäuren lagen in allen Fällen unter 90.

Nach den gemachten eigenen Erfahrungen ist an quantitative Fällungen von festen und flüssigen Fettsäuren nach diesen Methoden keine allzu hohe Forderung auf Genauigkeit zu stellen. Diese Tatsache steht in Einklang mit allen früheren Beobachtungen, welche auch K. Farnsteiner¹⁾ bestätigt.

Eine gewisse Kontrolle wird durch Berechnung ermöglicht, die folgendermaßen erfolgen kann:

α) Prozentgehalt an flüssigen Fettsäuren = $\frac{100 \cdot J}{J_1}$; wobei J = Jodzahl des

Klauendrüsensöls = 68,9, J_1 = Jodzahl des flüssigen Anteils des Drüsen-

öls = 83,8; also Prozentgehalt an flüssigen Fettsäuren: $\frac{100 \cdot 68,9}{83,8} = 82,2 \%$.

β) Berechnung des Prozentgehaltes an ungesättigten Fettsäuren unter der Annahme, daß nur Ölsäure als Vertreter der ungesättigten Fettsäuren vorhanden ist, aus der Jodzahl der Gesamt-Fettsäuren:

$$89,9 : 100 = 69,4 (63,9) : x$$

$$x = 77,2 \% (77,8 \%) \text{ ungesättigte Fettsäuren.}$$

Auf Grund der experimentell und rechnerisch ermittelten Werte kann der Gehalt an ungesättigten Fettsäuren des Rinderklauendrüsensöls mit der Genauigkeit der zur Verfügung stehenden Methoden mit 78—80 % angegeben werden. Es wurden hierbei die Trennungsergebnisse 3 und 4, sowie die beiden rechnerisch ermittelten Werte zugrunde gelegt. Der Gehalt an gesättigten Fettsäuren beträgt demnach 20—22 % der Gesamt-Fettsäuren.

c) Darstellung der ungesättigten Fettsäuren.

Zur Darstellung einer größeren Menge flüssiger Fettsäuren wurde nach der von M. Tortelli und R. Ruggeri²⁾ ausgearbeiteten Bleisalz-Äther-Methode gearbeitet, wie sie auch J. Lewkowitsch³⁾ näher beschrieben hat.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1898, 1, 397.

²⁾ Chem.-Ztg. 1898, 22, 600.

³⁾ J. Lewkowitsch, Chem. Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. 1905, 1, 384.

Es wurden erhalten:

Angewandte Menge	Ausbeute an Fettsäuren		Jodzahl der un- gesätt. Fettsäuren
	ungesättigte Fettsäuren	gesättigte Fettsäuren	
30 g	rund 20 g	rund 10 g	80,2
20 „	„ 11,3 g	„ 8,7 g	81,8
20 „	„ 13 g	„ 4 g	89,5

d) Oxydation der flüssigen Fettsäuren mit Kaliumpermanganat
in alkalischer Lösung.

Nach K. Hazura¹⁾ gelingt die Identifizierung der flüssigen Fettsäuren vermittels ihrer Oxydationsprodukte. Hazura, Grüßner²⁾ und Bauer³⁾ leiteten als Ergebnis ihrer eigenen und Saytzeff's⁴⁾ Untersuchungen die folgende allgemeine Regel ab:

„Alle ungesättigten Fettsäuren addieren bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ebensoviele Hydroxylgruppen, als ungesättigte Valenzen im Molekül vorhanden sind, und liefern als Oxydationsprodukte gesättigte, hydroxylierte Säuren mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen.“

Man erhält somit aus:

Das Oxydationsverfahren wurde nach den Angaben von J. Lewkowitsch ausgeführt. Die durch schweflige Säure in Freiheit gesetzten Oxysäuren fielen als weißer, flockiger, voluminöser Niederschlag aus und wurden im Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Die Ergebnisse sind aus nachstehender Tabelle zu entnehmen:

Nr. des Äther- auszuges	Schmelzpunkt ⁵⁾ ° C	Nr. des Äther- auszuges	Schmelzpunkt ⁵⁾ ° C
1	127,8	11	132,6
2	129,8	12	131,1
3	126,8	13	131,8
4	127,8	14	132,4
5	121,3	15	131,0
6	130,6	16	130,8
7	131,6	17	130,4
8	129,8	18	132,6
9	130,7	19	[nur Spuren]
10	130,9		

¹⁾ Monatshefte f. Chemie 1887, 147, 156, 260; 1888, 180, 198, 469, 941, 947; 1889, 190.

²⁾ Sitzungsber. d. Kaiserl. Akademie d. Wiss. Wien II. Abt. 1888, 97, 158.

³⁾ Daselbst 1886, 93; Monatshefte f. Chemie 1886, 7, 216.

⁴⁾ Journal f. prakt. Chemie, 1885, 31, 541; 1886, 33, 300.

⁵⁾ Die angegebenen Schmelzpunkte sind auf den herausragenden Faden, nicht auf Normalumstände, korrigiert. Alle Schmelzpunkte sind an den Krystallisationsfraktionen ohne vorheriges Umschmelzen ermittelt.

Nach einmaligem Umkrystallisieren der Ätherauszüge aus Alkohol ließen sich unter dem Mikroskop mehr oder weniger ausgebildete rhombische Täfelchen erkennen.

Die Fraktionen Nr. 1, 3, 4 u. 5 wurden zusammen zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, wodurch der Schmelzpunkt auf 130,7° stieg.

Der Geruch der rein weißen bis schwach gelblichen Krystalle war schwach angenehm aromatisch. In Wasser waren die Krystalle unlöslich, von Äther wurden sie nur schwer aufgenommen, kalter Alkohol löste wenig, heißer dagegen gut.

Die Säurezahl der vereinigten Krystalle vom Schmelzpunkt über 129,8° betrug 176,8. Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht 318,1. Die Schmelzpunkte, der krystalline Habitus und die Löslichkeitsverhältnisse weisen auf Dihydroxystearinsäure, das Oxydationsprodukt der Ölsäure hin.

Die gefundenen Werte zeigen mit den entsprechenden theoretischen Werten für Dihydroxystearinsäure (Säurezahl 177,4 und Molekulargewicht 316,3) gute Übereinstimmung.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Ergebnisse:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$
Kohlenstoff . . .	66,96 %	68,35 %
Wasserstoff . . .	11,04 %	11,39 %

Eine kleine Menge des krystallinen Produktes wurde nun noch in der üblichen Weise mit Essigsäureanhydrid acetyliert und hiervon folgende Kennzahlen ermittelt:

	Gefunden	Theoretischer Wert
Acetylsäurezahl	135,7	140,3
Mittleres Molekulargewicht . .	413,5	400,0
Acetylzahl	283,6	280,5

Das Verhältnis der Acetylsäurezahl zur Acetylzahl ist annähernd 1 : 2; es liegt also eine Dioxysäure vor. Die Anwesenheit der Dihydroxystearinsäure ist demnach mit Sicherheit festgestellt worden.

Da die Oxydationsprodukte restlos in Äther löslich waren, war hiermit gleichzeitig die Nichtanwesenheit einer Tetraoxystearinsäure (Sativinsäure) bewiesen und dadurch die Abwesenheit von Linolsäure im Ausgangsfett nachgewiesen.

Es erübrigte sich nun noch, die wasserlöslichen Oxydationsprodukte zu untersuchen. Das schweflige Säure enthaltende Filtrat wurde mit Kalilauge neutralisiert und auf etwa 100 ccm eingeeengt. Alsdann wurde wieder schwach mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei ein Geruch ähnlich dem der Valeriansäure auftrat. Es schied sich eine ganz geringe Menge eines braunen, harzähnlichen Körpers ab, der jedoch vollkommen ätherlöslich war. Linusinsäuren konnten daher nicht gefunden werden.

Es war anzunehmen, daß bei dem geschilderten Vorgang auch eine weitergreifende Oxydation zustande gekommen war, die eine Spaltung des ursprünglichen Fettsäuremoleküls herbeiführen konnte. Das Auftreten gesättigter Verbindungen mit geringerer Kohlenstoffzahl, entstanden durch Sprengung des Säuremoleküls an Stelle der Doppelbindung, war zu erwarten. Schon der angegebene Geruch mag von niedrig molekularen Fettsäuren oder Aldehyden hergerührt haben, die sekundär entstanden waren.

Das tatsächliche Vorhandensein von Aldehyden unter den wasserlöslichen Oxydationsprodukten konnte durch Reduktion einer ammoniakalischen Silberlösung und den positiven Ausfall der Prüfung mit fuchsin-schwefliger Säure bewiesen werden.

Um auch den Nachweis entstandener niedrigmolekularer Fettsäuren bringen zu können, wurde die Lösung mit Wasserdämpfen destilliert und im Wasserdampfdestillat eine Molekulargewichtsbestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach der von W. Arnold¹⁾ verbesserten Methode nach R. Henriques²⁾ und Juckenack-Pasternack³⁾ vorgenommen. Das Molekulargewicht wurde mit 101,7 gefunden, ein Wert, welcher zwischen dem der Buttersäure (88,05) und der Capronsäure (116,1) liegt.

e) Darstellung und Untersuchung der Bromderivate.

Die Hexabromidprobe nach O. Hehner und C. A. Mitchell⁴⁾ fiel negativ aus und tat damit das Nichtvorhandensein von Linolensäuren kund.

Die Bromierung der flüssigen Fettsäuren erfolgte in Anlehnung an die Arbeiten von R. Hazura⁵⁾ sowie K. Farnsteiner⁶⁾. Das bromierte Produkt war ein klares Öl, wies einen charakteristischen, aber nicht unangenehmen Geruch auf und zeigte gelbbraune Farbe mit einen Stich ins Rötliche.

α) Säurezahlbestimmung: Diese ergab 119,2 während der berechnete Wert für $C_{18}H_{34}O_2Br_2$ 127,0 beträgt.

β) Die Brombestimmungen wurden nach der Methode der katalytischen Verbrennung mit Wasserstoffsuperoxyd nach J. A. Mandel und C. Neuberg⁷⁾ ausgeführt, und zwar nach der von Th. Merl und K. Lüft⁸⁾ modifizierten Arbeitsweise. Dabei wurden 0,2—0,4 g Substanz in etwa 30 ccm Eisessig gelöst, nach Zusatz von etwa 1 g Eisennitrat, 1 ccm konc. Salpetersäure und 1—2 g Silbernitrat, mit 50 ccm Perhydrol (Merck) versetzt. Die Reaktion wurde durch Erwärmung eingeleitet und war nach 5—6 Stunden beendet. Das Bromsilber filtrierte man durch einen Gooch-Tiegel rasch mit 500 ccm Wasser, etwas Alkohol und trocknete bis zur Gewichtskonstanz bei 80—105°. Es wurde im Mittel zweier Bestimmungen 35,65 % Brom gefunden; es berechnet sich für $C_{18}H_{34}O_2 \cdot Br_2$: 36,16 %.

Ergebnisse der Verbrennung:

Gefunden	$\left\{ \begin{array}{l} C = 48,22 \% \\ H = 7,77 \% \end{array} \right.$	Berechnet für	$\left\{ \begin{array}{l} C = 48,88 \% \\ H = 7,75 \% \end{array} \right.$
		$C_{18}H_{34}O_2Br_2$	

γ) Da nach A. Heiduschka und K. Lüft⁹⁾ die Trennung der Tetrabrom- α -Linolsäure von der 9,10-Dibromölsäure keine quantitative ist, mußte damit gerechnet werden, daß etwa vorhandene geringe Mengen entstandener Tetrabrom- α -Linolsäure in Lösung gegangen waren. Der Bromgehalt wies allerdings nicht darauf hin, dennoch wurde das Dehalogenisationsprodukt dargestellt¹⁰⁾ und auf seine Jodzahl geprüft; diese war 87,7 gegenüber 89,9 für reine Ölsäure. Die Jodzahl des dehalogenisierten Produktes weist also eindeutig auf das alleinige Vorhandensein von Ölsäure hin.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1912, 23, 129.

²⁾ Chem. Revue d. Fett- u. Harzind. 1898, 5, 169.

³⁾ Diese Zeitschrift 1904, 7, 197. — König, Chemie d. menschl. Nahrungs- u. Genußmittel 1910, 3, I, 386.

⁴⁾ Analyst 1898, 23, 313.

⁵⁾ Monatshefte f. Chem. 1886, 7, 637; 1887, 8, 147.

⁶⁾ Diese Zeitschrift 1899, 2, 1.

⁷⁾ Biochem. Zeitschr. 1915, 71, 196.

⁸⁾ Diese Zeitschrift 1917, 33, 384.

⁹⁾ Archiv d. Pharm. 1919, 257, 55.

¹⁰⁾ Erdmann und Bedford, Dissertation, Halle 1906.

f) Identifizierung der gesättigten Fettsäuren.

Die bei der Trennung nach M. Tortelli und A. Ruggeri gewonnenen Anteile der festen Fettsäuren stellten nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ein weißes, krystallinisches Aggregat dar, das im Mikroskop keine charakteristischen Formen zeigte. Der Schmelzpunkt betrug 53,8—55,2°. Um einen genauen Einblick in die Zusammensetzung der gesättigten Fettsäuren zu bekommen, wurden folgende Untersuchungen ausgeführt:

1. Fraktionierte Krystallisation aus Alkohol: Es gelang nach mehrmaligem Umkrystallisieren eine weiße Krystallmasse abzuscheiden, die bei 50,7° schmolz und deren Säurezahl 218,8 betrug.

2. Trennung durch Wasserzusatz: Das Ergebnis der fraktionierten Fällung mit Wasser war Abscheidung eines Säuregemisch von Stearin- und Palmitinsäure mit Überwiegen der letzteren. Als Schmelzpunkt wurde 57,2° gefunden, die Säurezahl betrug 214,7.

3. Fraktionierte Fällung nach W. Heintz¹⁾: Diese bewährte Trennungsmethode wurde mit einer 1 0/0-igem wässrigen Bariumacetatlösung ausgeführt. Das Ergebnis folgt nachstehend:

Nr. der Fällung	1	2	3	4	5	6	7	8
Schmelzpunkt	54,2°	55,7°	54,0°	53—54°	55—56°			
Säurezahl	204,1			214,7			218,9	

Die Säurezahlen weisen wieder auf Stearin- und Palmitinsäure hin. Das starke Vorherrschen der letzteren ermöglichte die Reinabscheidung beider Säuren auf diesem Wege nicht.

4. Flüchtigkeitsfaktor der nach O. Hehner und C. A. Mitchell aus den Gesamt-Fettsäuren des Klauendrüsensöles gewonnenen Palmitinsäure. Die abgeschiedene Säure wies einen Schmelzpunkt von 57,6° (korr.) auf und war rein weiß. Zur Anwendung kamen 0,0749 g; die Ergebnisse waren folgende:

Nr. der Destillation:	1	2	3	4	5	6	7	8
ccm n/20 KOH:	0,85	0,76	0,76	0,85	0,68	0,72	0,68	0,63

In Mittel ergibt sich ein Flüchtigkeitsfaktor von 0,37 ccm ¹/₁₀ N.-Lauge der mit dem in der Literatur²⁾ für Palmitinsäure (0,33—0,38 ccm ¹/₁₀ N.-Lauge), angegebenen gut übereinstimmt.

Die qualitative Feststellung der Fettsäuren des Rinderklauendrüsensöles war damit erledigt. Es wurde als ungesättigte Fettsäure nur Ölsäure, als gesättigte Fettsäuren Stearin- und Palmitinsäure ermittelt.

Zur Klärung der quantitativen Verhältnisse erübrigte es sich noch, einen Bestandteil der gesättigten Fettsäuren zu bestimmen. Als Methode wurde diejenige von O. Hehner und C. A. Mitchell³⁾ für Stearinsäure gewählt. Da nach den Arbeiten von H. Kreis und A. Hafner⁴⁾ die Löslichkeit der Stearinsäure durch das Vor-

¹⁾ Journal f. prakt. Chemie 1855, 66, 1. — Diese Zeitschrift 1913, 25, 81.

²⁾ W. Arnold, Diese Zeitschrift 1921, 42, 358.

³⁾ Analyst 1896, 21, 316. — Journ. Americ. Chem. Soc. 1897, 19, 32.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1903, 6, 22.

handensein von Palmitin- und Ölsäure nicht wesentlich beeinflusst wird, wurde die Bestimmung mit den Gesamt-Fettsäuren ausgeführt.

Die besten Ergebnisse wurden erhalten bei angewandten Fettsäuremengen, die über 0,15—0,25 g reine Stearinsäure enthielten. Die Ergebnisse waren folgende:

Einwage an Gesamt-Fettsäuren:	5,4576	7,6652	9,8034	10,5437 g
Gefundene Stearinsäure {	0,0730	0,2778	0,2514	0,5217 g
	1,3	3,7	2,5	4,9 %
Mittel 3,1 %				

Aus den vorstehenden Untersuchungen läßt sich die quantitative Zusammensetzung des Rinderklauendrüsensöls (Hehner'sche Zahl 95,7) folgendermaßen angeben:

Ölsäure	Palmitinsäure	Stearinsäure	Glycerin	Unverseifbares (Cholesterin usw.)
74,5—76,5	17—18	2—3	5—10	0,1—0,5 %

B. Rinderknochenfett.

Der vorstehend ausführlich geschilderte Untersuchungsgang, wie er zur Ermittlung der Fettsäuren des Rinderklauensöls gewählt worden war, fand sinngemäße Anwendung zur Feststellung der Zusammensetzung des Rinderknochenfettes. Zur Untersuchung gelangte das Knochenfett I; die Ergebnisse folgen nachstehend:

a) Untersuchung der Gesamt-Fettsäuren:

Die festen bzw. schmalartigen Fettsäuren waren gelblich und zeigten die folgenden Kennzahlen:

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Trübungspunkt n. Polenske	Neutralisationszahl	Mittl. Molekulargewicht	Jodzahl (n. Hanus)
42—44°	38—38,5°	41,2—41,9°	197—201,3	278,8—284,8	52,5

Berechnet man die Jodzahl der Fettsäuren aus der Jodzahl des Fettes (50,13) und den Prozentsatz an Fettsäuren (95,0 %), so erhält man den Wert

$$\frac{50,13 \cdot 100}{95,0} = 52,8.$$

b) Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren.

1. Die Abscheidung einer größeren Menge ungesättigter Fettsäuren. Diese Abscheidung lieferte folgende Ergebnisse:

Ausgangsmaterial		Ausbeute an Fettsäuren		Innere Jodzahl der ungesättigten Fettsäuren
		ungesättigte	gesättigte	
Nr. 1	20 g	rund 4,7 g	rund 13,13 g	76,4
Nr. 2	20 „	„ 5,5 „	„ 7,6 „	68,0

2. Quantitative Trennung. Auch hier wurde versucht, zur quantitativen Trennung der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren die modifizierte Methode des Bleisalz-Ätherverfahrens in Anwendung zu bringen. Wenn schon die Ergebnisse beim Klauendrüsensöl nur annähernde Übereinstimmung zeigten, so gestalteten sie sich hier noch ungünstiger. Das Verfahren scheint daher nur brauchbare Werte zu liefern bei Trennungen von hauptsächlich aus flüssigen Glyceriden bestehenden Ölen.

In dem vorliegenden Falle gelang durch einmalige Fällung (Nr. 1 der Tabelle) überhaupt keine auch nur annähernde Trennung. Durch Vornahme einer zweimaligen

Trennung der gesättigten Fettsäuren (in allen übrigen Fällen der Tabelle) konnten wohl einigermaßen übereinstimmende Werte erhalten werden, und gelang es auch, die ungesättigten Fettsäuren fast theoretisch zu entfernen, aber es ist zu berücksichtigen, daß größere Arbeitsverluste sich schwer vermeiden ließen.

Um die Unzulänglichkeit des Verfahrens zu beleuchten, werden in nachstehender Tabelle eine Reihe von Versuchswerten ohne Auswahl wiedergegeben.

Nr.	Einwage an Gesamtfettsäure	Flüssige Fettsäuren		Feste Fettsäuren		Feste Fettsäuren		Arbeits- verlust
	g	g	%	g	%	Schmelz- punkt °	Jodzahl	
1	1,1849	0,5525	46,6	0,5771	48,7	53,0	14,5	4,7
2	1,5017	0,8344	55,6	0,5807	38,7	56,5	3,8	5,7
3	1,0894	0,6351	58,3	0,4155	38,2	54,5	10,8	3,5
4	1,2385	0,6965	56,2	0,4306	34,8	53,7	11,6	9,0
5	1,1973	0,6091	50,9	0,5600	46,8	54,2	8,6	2,3
6	1,4490	0,7497	51,7	0,6712	46,3	54,4	6,0	2,0
7	1,5610	0,7855	50,3	0,7348	47,1	54,0	8,7	2,6
8	1,6635	0,8396	50,5	0,7491	45,0	54,0	7,5	4,5

Unter Ausschaltung der ersten Trennung ergibt sich ein Mittelwert an ungesättigten Fettsäuren von 53,4 %, an gesättigten von 42,4 %. Berechnet man den Gehalt an ungesättigten Fettsäuren aus der Jodzahl der Gesamt-Fettsäuren (52,5 bzw. 52,8) unter der Annahme, daß nur Ölsäure vorhanden ist, so erhält man die Werte 58,4 bzw. 58,7 %.

c) Oxydation der ungesättigten Fettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Auch hier fielen voluminöse, weiße Produkte aus, die abfiltriert und nach einigem Auswaschen in Äther zu lösen versucht wurden.

Auszug-Nr.:	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Krystallform:	vorwiegend rhombische Täfelchen		
Schmelzpunkt:	129,5°	131,5°	132,0°

Nach dreimaligem Umkrystallisieren der vereinigten Krystallisationsfraktionen Nr. 1 bis 3 aus 96 %-igem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 132,0°. Der Mittelwert der Säurezahlbestimmung ergab sich zu 180,3.

Es verblieb nun noch eine von Äther bei dreimaligem Ausziehen nicht aufgenommene Menge weißer Krystalle, diese waren auch im kochenden Wasser nicht löslich. Der Schmelzpunkt war nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 131,8°. Es schien daher die oben angewandte Menge Extraktionsmittel nicht genügt zu haben, und die verbliebenen Krystalle schienen mit dem in Äther löslichen identisch zu sein. Die Säurezahl bestätigte diese Annahme; sie wurde zu 178,7 gefunden.

	Schmelzpunkt	Säurezahl	Mittl. Molekulargewicht
Gefundene Werte	131,9	179,5	312,6
Werte für Dihydroxystearinsäure .	136,5	177,4	316,3

Die erhaltenen Daten zeigen das Vorhandensein von Dihydroxystearinsäure auch in diesem Falle an.

Die Untersuchung der wasserlöslichen Oxydationsprodukte ergab auch in diesem Fall das Nichtvorhandensein von Linusinsäuren.

d) Bromierung der flüssigen Fettsäuren.

Im Vorversuch ergab sich wieder der negative Ausfall der Hexabromidprobe. Das bromierte Produkt zeigte folgende Daten:

	Säurezahl	Mittl. Molekulargewicht	Bromgehalt
Gefundene Werte	126,7	442,9	32,7 %
Für 9,10-Dibromölsäure berechnet	127,0	442,0	36,18 %

Die Titration der Säurezahl wurde in der Weise ausgeführt, daß sich der Kolben während des Zufließenlassens der Kalilauge in einer Schale mit heißem Wasser befand.

Die entbromierte Säure wies die Jodzahl 64,2 auf. Diese Jodzahl erscheint bedeutend erniedrigt. Da auch der gefundene Bromwert unter dem theoretisch für 9,10-Dibromölsäure berechneten liegt, ist anzunehmen, daß ein Teil der ungesättigten Fettsäuren sich oxydiert bzw. unter Aufhebung der doppelten Bindung polymerisiert hat, sodaß die Halogenabsorption nicht in dem erwarteten Maße erfolgen konnte¹⁾.

e) Identifizierung der gesättigten Fettsäuren.

Die bei der Bleisalz-Äthertrennung nach der Methode von Tortelli und Ruggeri erhaltenen festen Fettsäuren wurden aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt betrug nach einmaliger Krystallisation 53,0 bis 56,5°; die Jodzahl war 3,8 und die Säurezahl wurde mit 199,2, 199,7 und 202,3 gefunden.

Es wurde versucht, eine aus Alkohol umkrystallisierte Menge der gesättigten Fettsäuren nach Auflösung in Äthylalkohol durch allmählichen Wasserzusatz fraktioniert zu fällen. Dabei wurden erhalten:

Fraktion Nr.		Schmelzpunkt	Säurezahl
1	Weißer Krystallblättchen	69,4°	198,7
2	Weißer krümelige Krystalle	65,6°	} 218,1
3	Wenig charakteristische Krystalle	53,4°	

Die Schmelzpunkte und auch die aus den Säurezahlen berechneten Molekulargewichte deuten auf das Vorhandensein von Stearin- und Palmitinsäure.

f) Ermittlung der quantitativen Verhältnisse:

Auch hier wurde von den gesättigten Fettsäuren die Stearinsäure quantitativ nach der Methode von O. Hehner und C. A. Mitchell bestimmt. Die erhaltenen Versuchswerte sind in der nachstehenden Übersicht zusammengestellt.

¹⁾ W. Fahrion (Chem.-Ztg. 1893, 17, 434, 684) zeigt, daß die Jodzahl ungesättigter Fettsäuren auf Grund von Polymerisationserscheinungen usw. niedriger gefunden wird, als sie theoretisch berechnet wird.

Art des Materials	Einwage an Gesamt-Fettsäuren	Ausbeute		Schmelz- punkte ° C	
		g	%		
Knochenfett I	0,9015	0,2100	22,74	21,6	67,8
	0,9071	0,1898	20,37		67,7
Knochenfett II	0,9119	0,1933	20,65	20,4	67,5
	0,8220	0,1719	20,10		68,1
Knochenfett III	2,4392	0,6003	24,41	19,3	65,0
	1,1565	0,2607	22,10		67,5
	0,8434	0,1435	16,42		67,6
	1,0023	0,1487	14,34		67,7

Wie aus den erhaltenen Werten ersichtlich, wurden ziemlich gut übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Vergleichshalber wurden die Bestimmungen auch für die Gesamt-Fettsäuren der Knochenfette II und III ausgeführt.

Die quantitative, prozentuelle Zusammensetzung des Rinderknochenfettes (Hehner'sche Zahl 95,0) kann somit folgendermaßen angegeben werden:

Ölsäure	Stearinsäure	Palmitinsäure	Glycerin	(Unverseifbares Cholesterin usw.)
53—59	19—21	20—21	5—10	rund 0,5%

IV. Charakterisierung des Unverseifbaren.

Das Rohunverseifbare, nach dem Verfahren von A. Bömer¹⁾ gewonnen, stellte eine schwach gelbliche Masse von intensiv angenehm aromatischem Geruch dar. Die qualitativen Erkennungsreaktionen nach Salkowski²⁾ und Liebermann-Burchard³⁾ fielen positiv aus. Im Mikroskop zeigten sich dünne Krystalltafeln mit vorwiegend rhombischem Umriß, die denen bei L. Ubbelohde⁴⁾ für Cholesterin abgebildeten völlig glichen. Das acetylierte Produkt wies einen Schmelzpunkt von 114,5⁰ auf (theoretisch für Cholesterinacetat 114,6—114,8⁰).

Zur quantitativen Bestimmung wurde die Fällung mit 1%-iger absol. alkoholischer Lösung von Digitonin nach A. Windaus⁵⁾ gewählt. Es lagert sich hierbei ein Molekül Sterin mit einem Molekül Digitonin zu einer Doppelverbindung, dem sog. Digitonid oder Sterid zusammen:

Es verhält sich also Sterin zu gefundener Menge Digitonid wie 386,37 zu 1589,2 und die Menge des vorhandenen Sterins ergibt sich durch Multiplikation der gefundenen Menge Sterid mit 0,2431. Sie wurde beim Rinderklauendrüsensöl zu 0,11%, beim Rinderknochenfett zu 0,1—0,8% festgestellt.

V. Versuch der Abscheidung von Glyceriden aus Knochenfett II.

In neuester Zeit wurden unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung der Fette und Öle auf experimenteller Grundlage durch Isolierung von Einzelglyceriden

¹⁾ Diese Zeitschrift 1898, 1, 81, 532; 1899, 2, 46; 1901, 4, 865 u. 1070; 1902, 5, 1018.

²⁾ Pflüger's Archiv 6.

³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1885, 18, 1804. — H. Burchard, Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins. Rostock 1889.

⁴⁾ Ubbelohde, Handbuch der Fette und Öle 1908, 264.

⁵⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1908, 41, 611 ff. und 1909, 42, 240. — Zeitschr. physiol. Chem. 1910, 65, 110.

weitgehend gefördert. Aus dem Knochenfett des Rindes war bislang noch kein derartiges Glycerid isoliert worden, daher schien es von Interesse, auch mit diesem Material einen Versuch zu wagen.

Als Arbeitsmethode wurde die fraktionierte Krystallisation aus Äther gewählt mit dem Ziele, das schwerlöslichste der gesättigten Glyceride zu fassen. Durch Festlegung gerade dieses Zieles wurde das ganze Arbeitsverfahren übersichtlicher und wesentlich vereinfacht.

Das Ausgangsmaterial wies folgende Kennzahlen auf:

Schmelzpunkt	44—45°	Polenske'sche Zahl	0,3
Erstarrungspunkt	33,7—33,8°	Reichert-Meißl'sche Zahl	0,3
Trübungspunkt n. Polenske	35,0—36,0°	Hegner'sche Zahl	95,6
Jodzahl (n. Hanus)	50,6	Verseifungszahl	190,1
Acetylzahl	14,8	Säurezahl	0,5

880 g Rinderknochenfett wurden in der gleichen Menge Äther gelöst. Nach mehrstündigem Stehen bei einer Temperatur von 9—12° C schieden sich in reichlicher Menge Glyceride in Form weißer, krystalliner Massen ab, welche unter Anwendung einer mäßig wirkenden Saugpumpe in einer Porzellannutsche mit weiten Öffnungen filtriert wurden.

Von den lufttrockenen, auf der Filterplatte gesammelten Krystallen wurde der Schmelzpunkt bestimmt; ebenso von der Krystallmasse, die sich nach weiterem, längerem Stehen aus der Mutterlauge abgeschieden hatte.

Diese Operation wurde wiederholt, nur mit dem Unterschied, daß die höheren Fraktionen kein Abnutschen der Krystalle, sondern ein einfaches Dekantieren von der Mutterlauge gestatteten.

Der Arbeitsgang wird aus den nachstehenden Tabellen ersichtlich.

Tabelle I. Hauptkrystallisation.

Nr. der Krystalli- sation	Angewandte Mengen		Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle		Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge	
	Substanz g	Lösungsm. ccm	Temperatur ° C	Dauer Std.	aus der Lösung krystallisiert	aus d. Schmelz- fluß erstarrt	aus der Lösung krystallisiert	aus d. Schmelz- fluß erstarrt
1	880	880	9—12	6	51,5	(—) ¹⁾ 50,5	36,5	(—) 33,0
2	310	500	8—10	15	—	(—) —	43,0	(—) 41,0
3	235	450	9—10	2	57,0	(—) 56,5	47,5	(—) 46,5
4	105	550	9—12	4 ^{1/2}	61,0	(—) 60,0	50,0	(—) 48,0
5	35	400	8—10	15	61,5	(—) 60,5	52,0	(—) 51,0
6	33	450	9—12	3	64,0	(51,0) 63,5	57,3	(—) 57,0
7	25	400	5—15	32	63,1	(—) 62,0	62,0	(—) 61,0
8	22	500	8—10	4	62,5	(51,5) 62,0	60,0	(48,0) 58,0
9	20	500	8—10	2	63,5	(51,5) 62,3	61,5	(50,8) 61,0
10	13	500	15—20	21	64,7	(52,0) 63,4	61,9	(51,0) 61,0
11	10	350	15—20	24	65,3	(54,0) 63,7	63,0	(51,2) 61,5
12	8,5	350	15—20	70	66,0	(54,5) 64,0	61,8	(52,0) 60,8
13	7	500	15—20	24	66,5	(53,5) 65,0	63,6	(52,0) 62,5
14	5	500	18—20	5	67,2	(54,0) 64,3	65,3	(54,2) 64,3
15	4	500	18—20	17	63,0	(54,5) 67,0	65,0	(—) 64,4
16	3	500	18—20	24	70,0	(55,0) 63,7	69,0	(54,5) 68,6
17	1	250	18—20	24	70,2	(55,0) 69,7	—	— —

¹⁾ Die in Klammern gesetzten Zahlen sind die Umwandlungspunkte.

Die Menge des bei 70,2°, (55,0°), 69,7° schmelzenden Glycerides lag unter 1 g und mußte die Krystallisationsreihe daher abgebrochen werden.

Tabelle II.

Sonderkrystallisation einer Teilmenge der Fraktion 4 mit dem Schmelzpunkt 61,0°.

Nr. der Krystallisation	Angewandte Menge Lösungsmittel ccm	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle		Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge	
		Temperatur ° C	Dauer Std	aus der Lösung krystallisiert	aus d. Schmelzfluß erstarrt	aus der Lösung krystallisiert	aus d. Schmelzfluß erstarrt
1	100	8—10	15	62,0	(—) 61,0	—	— —
2	250	5—15	32	62,5	(50,1) 61,8	59,3	(47,5) 58,1
3	250	8—10	4	63,0	(51,8) 62,5	60,0	(48,5) 58,9
4	250	8—10	38	63,3	(52,0) 62,8	61,0	(51,5) 60,2
5	250	15—20	21	—	— —	—	— —
6	200	15—20	24	66,5	(54,0) 64,8	64,4	(53,0) 62,5
7	200	15—20	70	68,0	(54,5) 67,5	65,8	(52,5) 64,0
8	200	15—20	24	69,0	(54,8) 68,3	65,0	(—) 63,0
9	200	18—20	24	69,5	(55,1) 69,4	66,0	(—) 63,9

Die Krystallmenge mit den Schmelzpunkten 69,5, (55,1), 69,4 betrug wieder nur unter 1 g und mußte deshalb auch hier die Krystallisation eingestellt werden.

Tabelle III.

Sonderkrystallisation einer Teilmenge mit den Schmelzpunkten 62—63°.

Nr. der Krystallisation	Angewandte Menge Lösungsmittel ccm	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle		Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge	
		Temperatur ° C	Dauer Std.	aus der Lösung krystallisiert	aus d. Schmelzfluß erstarrt	aus der Lösung krystallisiert	aus d. Schmelzfluß erstarrt
1	500	5—10	7	62,9	(51,5) 62,8	62,7	(51,4) 62,5
2	400	15—20	22 ¹ / ₂	64,5	(52,5) 63,3	62,0	(—) 61,5
3	250	15—20	17	65,5	(52,5) 63,5	63,4	(50,7) 63,0
4	250	10—15	21	66,0	(53,0) 64,5	64,5	(51,3) 63,0
5	200	10—15	20	66,3	(53,0) —	64,5	(51,3) —

Die Substanz war damit aufgebraucht.

Tabelle IV.

Sonderkrystallisation einer Teilmenge mit den Schmelzpunkten 63—64°.

Nr. der Krystallisation	Angewandte Menge Lösungsmittel ccm	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle		Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge	
		Temperatur ° C	Dauer Std	aus der Lösung krystallisiert	aus d. Schmelzfluß erstarrt	aus der Lösung krystallisiert	aus d. Schmelzfluß erstarrt
1	500	15—20	15	64,5	(52,3) 63,4	63,9	(52,9) 63,0
2	320	15—20	17	65,3	(52,6) 63,5	—	— —
3	300	18—20	17	66,9 ¹⁾	(—) 66,5	63,9	(52,0) 63,4
4	250	10—15	4	68,2 ¹⁾	(—) 67,0	65,5	(52,7) 64,4
5	200	10—15	20	68,1	(54,5) 67,2	65,0	(—) —

Die Substanz war damit aufgebraucht.

¹⁾ Die Krystallmasse wurde 1—1,5° vorher durchscheinend und schmolz bei der angegebenen Temperatur klar.

Zur Gewinnung einer größeren Menge gesättigter Fettsäureglyceride mit höherem Schmelzpunkt wurden nun die Mutterlaugen Nr. 1—5 der Hauptkrystallisation ein zweites Mal der fraktionierten Krystallisation aus Äther unterworfen. Nach 5-maligem Umkrystallisieren konnten 37 g einer weißen Krystallmasse erhalten werden, die dann systematisch weiter behandelt wurde. (Tabelle V.)

Tabelle V.

Fraktionierte Krystallisation der Mutterlaugen der Hauptkrystalle.

Nr. der Krystalli- sation	Angewandte Menge Lösungsmittel ccm	Krystallisations-		Schmelzpunkte der Krystalle		Schmelzpunkte der Glyceride der Mutterlauge	
		Temperatur ° C	Dauer Std	aus der Lösung krystallisiert	aus d. Schmelz- fluß erstarrt	aus der Lösung krystallisiert	aus d. Schmelz- fluß erstarrt
1	500	18—20	24	60,0	(—) 59,5	56,7	(—) 56,2
2	350	18—20	24	—	(—) —	58,5 ¹⁾	(—) 58,0
3	600	15—20	24	61,0	(—) 59,5	59,5	(—) 58,0
4	500	15—20	24	60,5	(49,8) 60,3	57,3	(48,9) 56,5
5	350	15—20	24	61,8	(51,0) 61,2	59,5	(49,0) 59,0
6	500	15—20	45	62,2	(50,4) 61,9	58,7	(48,5) 58,5
7	500	15—20	24	62,6	(51,0) 62,0	61,0	(50,0) 60,8
8	500	15—20	24	63,0 ²⁾	(—) 62,0	62,0 ³⁾	(50,5) 60,0
9	350	15—20	24	63,5	(51,5) 63,1	62,3	(—) 61,6
10	700	15—20	12	63,5	(52,3) 62,8	62,2	(51,3) 61,5
11	500	15—20	21	64,5	(52,3) 63,5	63,0	(53,0) 62,5
12	250	15—20	24	64,8	(52,5) 63,8	—	(—) —
13	500	15—20	48	65,0	(53,5) 64,0	63,5	(52,0) 62,9
14	500	15—20	24	66,5	(54,0) 65,7	64,0 ⁴⁾	(52,0) 63,5
15	500	15—20	21	68,5	(54,0) 68,0	66,5 ⁴⁾	(53,0) 65,0

Die aus den verschiedenen Krystallisationen erhaltenen Körper mit den Schmelzpunkten über 66° bis 70,2° wurden vereinigt. Nach erneutem, mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther gelang es, etwa 1 g einer rein weißen Masse mit einem Schmelzpunkt von 70,8° (korr.) zu isolieren. Die Krystalle dieses Körpers waren asbestartig fein und jeweils zu größeren Krystallgebilden vereinigt. Der Umwandlungspunkt betrug 55,0° bis 55,5° (korr.). Diese Zahlen weisen auf Tristearin hin.

Zur einwandfreien Kennzeichnung des isolierten Körpers wurden daraus in üblicher Weise die Fettsäuren in Freiheit gesetzt und für sich untersucht. Sie waren rein weiß, hatten einen Schmelzpunkt von 67,7° (korr.) und wiesen eine mittlere Säurezahl von 197,7 auf. Das Molekulargewicht berechnet sich hieraus zu 283,8. Diese Befunde sprechen eindeutig für Stearinsäure, deren Schmelzpunkt mit 69,3°, Säurezahl mit 197,0 und Molekulargewicht mit 284,0 angegeben wird.

Der Beweis für das tatsächliche Vorhandensein von ausschließlich Stearinsäure wurde noch auf anderem Wege erbracht:

¹⁾ Die Jodzahl der Mutterlaugen mit dem Schmelzpunkt 58,5 war 3,2.

²⁾ Vor dieser Krystallisation wurde die aus den Mutterlaugen Nr. 9—15 (der Hauptkrystallisation) erhaltene Krystallmasse mit den Schmelzpunkten 61,5—65,0° hinzugefügt.

³⁾ Die Jodzahl der Mutterlaugen mit dem Schmelzpunkt 62,0° war 0,6.

⁴⁾ Die Substanz wurde 1,5—2° vorher milchig durchscheinend und schmolz erst bei der angegebenen Temperatur klar.

a) Bestimmung des Flüchtigkeitsfaktors: Die fraktionierte Wasserdampfdestillation, wie sie R. K. Dons¹⁾, A. Heiduschka und K. Lüft²⁾ sowie W. Arnold³⁾ ausgearbeitet haben, lieferte folgendes Ergebnis

Angewandt wurden 0,0692 g.

Nr. der Destillation: . . .	1	2	3	4	5	6
Verbraucht ccm n/20 KOH:	0,36	0,28	0,25	0,27	0,21	0,25

Der Flüchtigkeitsfaktor von etwa 0,2 ccm $\frac{1}{20}$ N.-Lauge der Stearinsäure kommt bei den ausgeführten Destillationen deutlich zum Ausdruck.

b) Die quantitative Stearinsäurebestimmung nach O. Hehner und C. A. Mitchell ergab:

Angewandte Menge	Gefundene Menge Stearinsäure		Schmelzpunkt der gefundenen Säure
	g	%	
0,1077 g	0,1087	100,9	68,9°
0,0831 g	0,0960	115,5	69,0°

Die Bestimmungen zeigen, daß der Korrekturfaktor von 0,005, welcher von dem gefundenen Stearinsäurewert in Abzug zu bringen ist, in dem vorliegenden Fall noch zu niedrig gehalten war.

Nach diesen Untersuchungen war es nicht mehr zweifelhaft, daß der Körper mit dem Schmelzpunkt 70,8° (55,0° bis 55,5°) aus Tristearin bestand, das somit als das am schwersten lösliche der gesättigten Glyceride aus dem Rinderknochenfett erstmals isoliert worden war.

VI. Physiologische Betrachtungen über die Rinderfette.

Die an den Knochenfetten und Klauenölen durch vorliegende Arbeit zu Tage geförderten Untersuchungsergebnisse stellen nicht nur eine Erweiterung unserer Kenntnisse in chemischer Beziehung auf diesem Gebiete dar, sondern berechtigen auch in physiologischer Hinsicht zu einigen interessanten Schlußfolgerungen und Betrachtungen, insbesondere wenn wir die bereits an anderen Rinderfetten gemachten, bekannten Befunde hier mit heranziehen.

Es lassen sich die im Organismus des Rindes auftretenden Fette in vier Gruppen einteilen:

a) Nieren- und Netzfett, die im Organismus ähnlich dem Panniculus adiposus und dem Mesenterium abgelagert sind. Ihre physiologische Bedeutung liegt in ihrer Eigenschaft, entweder als Polsterungsmaterial oder als Reserve oder Depotfett zu dienen, begründet.

b) Flüssige oder doch halbflüssige Fette (Klauendrüsennöl). Sie haben die Funktion eines Schmiermittels für die Gelenke zu erfüllen.

c) Knochenfette und das Markfett. Sie sind im wesentlichen als erleichterndes Material in die Knochen eingelagert.

d) Milchfett. Es dient in erster Linie der Nachkommenschaft im jüngsten Alter als Nahrungsfett.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1908, 16, 705.

²⁾ Archiv d. Pharm. 1919, 257, 64 und K. Lüft, Inaug.-Dissertation, Würzburg 1918, „Das fette Öl der Samen von *Oenothera biennis*“.

³⁾ Diese Zeitschrift 1921, 42, 345.

Je nach den einzelnen Zwecken, welche die verschiedenen Fette zu erfüllen haben, müssen ihre physikalischen zum Teil auch chemischen Eigenschaften verschieden sein. Polster- und Depotfett ist zweckmäßig fest, das Klauenöl als Schmiermittel dagegen bei Körpertemperatur flüssig. Für die halbflüssige Beschaffenheit des Markfettes spricht die den Chirurgen bekannte Tatsache, daß es nach Knochenbrüchen mit starker Zertrümmerung markhaltiger Knochen zu der gefährlichen Embolie der Gefäßbahn, verursacht durch Fett, kommen kann.

Das Nahrungsfett muß physiologisch für die Sekretion (Milchentstehung) und die Assimilation geeignet zusammengesetzt sein [flüssig!] und auch chemisch eine besondere Eignung, die zu durchblicken allerdings zur Zeit noch nicht möglich ist, besitzen.

Was die Verdaulichkeit anbetrifft, so stehen die Mark- und Knochenfette mit an erster Stelle, weshalb sie auch vielfach zu Nahrungszwecken dienen. An sie reißen sich erst die Nieren- und Netzfette an.

Wir sehen beim Vergleich dieser einzelnen Fette, in welch' interessanter, äußerst fein differenzierter Weise der Organismus in der Lage ist, aus der gleichen Nahrung, je nach den einzelnen Zwecken die chemische Zusammensetzung der Fette zu regulieren und zu verändern. Nur in der Milch z. B. finden wir die Glyceride der flüchtigen Fettsäuren [Butter-, Caprin-, Capryl-, Capronsäure], während sie in den Körperfetten fehlen. Hier scheint die Öl-, Stearin- und Palmitinsäure allein am Aufbau der Glyceride beteiligt zu sein. Die prozentischen Mengenverhältnisse zeigen sich auch hier sehr wechselnd. In dem flüssigen Klauendrüsensöl ist die Ölsäure etwa zu $\frac{2}{3}$, in den festen Knochenfetten nur zu $\frac{1}{3}$ vertreten.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Verschiedene Verfahren der Aufbereitung von Rinderknochen führen zu Knochenfetten und Klauenölen verschiedener Eigenschaften.

a) Man hat grundsätzlich zu unterscheiden zwischen Extraktionsknochenfetten und Sud- oder Naturknochenfetten.

b) Das Rindermarkfett steht den Knochenfetten chemisch sehr nahe.

2. Sechsstündige Wasserdampfbehandlung von 0,5—1,5 Atmosphären liefert günstige Ausbeuten und schädigt weder die Qualität der Knochenfette, noch die der Nebenerzeugnisse (Leim).

3. Die Gegenüberstellung eingehenden Untersuchungsmaterials von selbst dargestellten und zahlreichen Vergleichsfetten erlaubt weitgehende Schlüsse auf Eignung und Qualität des Materials.

4. Neben der chemischen Untersuchung zeigte insbesondere eine physikalisch-chemische Untersuchung, daß die Rinderklauenöle hervorragende Schmiereignung besitzen.

5. Die nach dem unter 2 genannten Verfahren hergestellten Fette sind ohne Raffination als Speisefette verwendbar.

6. Die Zunahme der Säurezahl in Verfolgung der Ranziditätsverhältnisse ist abhängig von der Aufbewahrungsart des Materials. Unter dem Einfluß von Licht und Atmosphäre konnte ein autokatalytischer Verlauf der Esterspaltung beim Rinderknochenfett festgestellt werden, wobei der Belichtungsfaktor die wesentlichere Rolle spielt. Bei dem flüssigen Material war dagegen der monomolekulare Reaktionsverlauf der Säurezunahme erfüllt.

7. Am Aufbau der Rinderknochenfette und Rinderknochenöle sind ausschließlich Palmitin-, Stearin- und Ölsäure beteiligt.

8. Die Zusammensetzung ist im Durchschnitt die folgende:

	Rinderklauendrüsöl	Rinderknochenfett
Stearinsäure	2 — 3 %	19—21 %
Palmitinsäure	17 — 18 „	20—21 „
Ölsäure	74,5—76,5 „	53—59 „
Glycerin	5 — 10 „	5—10 „
Unverseifbares	0,1— 0,5 „	rund 0,5 „

9. Als Unverseifbares wurde Cholesterin festgestellt.

10. Als ein typisches Glycerid konnte aus dem Rinderknochenfett mit Sicherheit das Tristearin aus dem Gemisch der mannigfaltig möglichen Glyceride isoliert werden.

11. Die durch die vorliegenden Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse gestatten allgemeine, physiologisch interessante Betrachtungen an den Körperfetten des Rindes überhaupt.

Zum Schlusse meiner Ausführungen ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. ing. Heinrich Lüers an der Technischen Hochschule München für die Anregung zur Arbeit und viele wertvolle Ratschläge meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Beitrag zur Kreatininbestimmung.

Von

K. Pfizenmaier und S. Galanos.

Mitteilung aus dem Nahrungsmittel-Untersuchungsamt der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg und für Berlin. (Leiter: Prof. Dr. Baier.)

[Eingegangen am 5. Mai 1922]

Bekanntlich gründet sich der Nachweis von Fleischextrakt im wesentlichen auf die Anwesenheit von Kreatin bzw. seinem Anhydrid, dem Kreatinin. Fehlen diese Körper, so liegt kein Fleischextrakt vor; der Nachweis der erwähnten Verbindungen ist daher für den Nahrungsmittelchemiker von großer Bedeutung. Aus diesem Grunde sollen die hierzu in der Praxis angewandten Verfahren beschrieben und verglichen werden.

Es gibt verschiedene Wege, Kreatin und Kreatinin nachzuweisen und zu bestimmen. Zunächst sei die Isolierung des Kreatinins aus Fleischextrakt enthaltenden Präparaten erwähnt. Micko¹⁾ gibt ein Verfahren an, wonach es möglich ist, aus 10 g Fleischextrakt soviel analysenreines Kreatinin zu gewinnen, daß dessen Menge zur Analyse reicht. Ferner gelang es ihm, aus Speisewürze bzw. Suppenwürze, die mit kleinen Mengen Fleischextrakt versetzt wurde, das Kreatinin in Form seines salzsauren Salzes in reinem Zustand zu erhalten.

So wünschenswert auch die Isolierung des Kreatinins (Kreatin kann durch Inversion in Kreatinin übergeführt werden) aus den Fleischextrakt enthaltenden

¹⁾ Diese Zeitschrift 1910, 19, 426.